

**SELEÇÃO DE SOLVENTES**  
**(Novo método)**

**POR**

**GERSON PEREIRA PINTO**

**Assistente Técnico do Instituto Agronômico do Norte**

## E R R A T A

Pág.	Linha	Onde se lê	Leia-se
10	15	$S = \frac{yx}{x + y.b}$	$S = \frac{yx}{x - y.b}$
17	5	terá o denominar	terá o denominador
17	19	sinfonada	sifonada
18	5	sinfonada	sifonada
33	6 (de baixo)	considerado	considerada
37	4	pedras	perdas
37	4	fazes	fases
41	12	neutrailzado	neutralizado
43	9	curvelínea	curvilínea
44	6	que um dado oleo de babaçú	que o óleo de babaçú

## SELEÇÃO DE SOLVENTES

### NOVO MÉTODO

#### INTRODUÇÃO

É fato conhecido o auxílio primoroso prestado pelos métodos matemáticos no controle, interpretação e exposição dos processos de Laboratório e Indústria.

Por meio das Séries Infinitas são quase sempre representados e solucionados os mais avançados problemas em físico-química e em física-matemática.

Certas curvas empíricas não periódicas também são um método auxiliar de primeira grandeza, na representação de fenômenos como o da extração em "batch".

Dadas as condições físico-químicas que governam a ação de solvência, é na prática impossível de se obter um valor que represente o máximo de ação do solvente. Assim, para se extrair um valor de  $a\%$  de substâncias solúveis em determinado solvente, será necessária a atuação desse mesmo solvente em número infinito de tratamentos; essa imposição escapa ao domínio da prática.

O presente trabalho versa sobre o emprego de uma curva hiperbólica, como novo método de controle que vem sendo usado com franco sucesso pelo autor, no estudo da seleção de vários solventes, tanto de Laboratório como Indústria, para a extração de matéria prima oleaginosa.

É composto de duas partes principais. Na primeira, será exposta a base teórica do método e na segunda, os resultados obtidos quando da sua aplicação.

## P A R T E I

### CONSIDERAÇÕES:

No Brasil, vêm sendo empregados intensos esforços no sentido de um melhor aproveitamento do óleo residual das tortas de prensagens, o que se torna imperativo no caso das tortas de mamona.

Mas, não só com as tortas de mamona, como também com as de babaçú e amendoim, já se vem procurando selecionar os melhores solventes para o seu esgotamento mais completo possível.

Assim, no desejo de encontrar um método rápido para a seleção de solventes, tendo como matéria prima sementes e amêndoas oleaginosas diversas, nos servimos da equação hiperbólica seguinte:

$$y^{-1} = a + bx^{-1} \quad (I)$$

Aos interessados no desenvolvimento teórico do assunto, indicamos o livro de SOKOLNIKOFF "Higher Mathematics for Engineers and Physicists", pg. 527 e seg., Ed. 1941 — que traz maiores detalhes sobre a dedução da fórmula mencionada.

Aplicada ao caso da seleção de solventes, o valor  $y$  pode representar por exemplo a percentagem do extrato total, obtido com  $x$  tratamentos do solvente, desde que a quantidade do mesmo seja mantida constante em cada tratamento unitário.

A escolha desta equação subordinou-se ao fato de apresentar o valor final  $1/a$ , coerente com o desenvolvimento do fenômeno. Como exporemos na segunda parte, nossas suposições foram confirmadas pelos dados práticos.

Uma rápida transformação da equação (I), conduz-nos a outra hiperbólica, que por facilitar os cálculos, foi a empregada por nós outros.

Admitindo  $y$  por cento de extrato correspondente a  $x$  tratamentos, temos que o valor de  $y$  será máximo, quando  $x \rightarrow \infty$  ou:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} y = \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{1}{\frac{b}{x} + a} = \frac{1}{a} = S \quad (\text{II})$$

Este valor é constante uma vez que  $a$  também é.

O valor  $S$ , acima definido, é também chamado *valor final*. Substituindo-o em (I), teremos:

$$y = \frac{x}{b + \frac{x}{S}} = \frac{Sx}{Sb + x} \quad \text{ou então:}$$

$$\boxed{y = \frac{xS}{x + bS}} \quad (\text{III})$$

Segundo o Prof. PAULO VAGELER, esta equação “representa sensivelmente bem, todos os fenômenos que na natureza avançam para um valor final  $S$ ”. De fato, temos comprovado, em variadas aplicações a assertiva acima, com uma precisão quasi absoluta.

A equação (III) é conhecida nos domínios da Física dos Solos, como *equação de Vageler* sendo utilizada nos cálculos da higroscopicidade, mobilidade da água, complexo sortivo, etc.

PAULI e VALKÓ (1) empregaram equação idêntica em lugar da clássica equação de FREUNDLICH (2). No entanto, VAGELER (3) aplicou-a no cálculo de certos dados físico-químicos do solo, especialmente naqueles mencionados.

A aplicação da equação (III) no estudo da seleção de solventes foi efetuada pelo autor do presente trabalho, por sugestão do próprio VAGELER, quando chefiava os Laboratórios de Química e Agrogeologia do Instituto Agrônomo do Norte (I.A.N.).

#### DISCUSSÃO:

Para facilidade de aplicação a fórmula (III) pode ser apresentada como uma equação de reta:

$$\frac{1}{y} = \frac{1}{S} + b \frac{1}{x}$$

ou multiplicando por 1000, teremos a forma:

$$\boxed{Y = A + b X} \quad (\text{IV})$$

$$\text{onde } Y = \frac{1000}{y}; \quad A = \frac{1000}{S}; \quad X = \frac{1000}{x}$$

Assim, bastam-nos dois ou mais pontos bem determinados e teremos dados suficientes para a construção da curva.

Na equação acima  $A$  e  $b$  são os valores fundamentais, como veremos dentro em pouco. O valor  $b$  depende da natureza do solvente, e do material, sendo considerado constante e específico para cada solvente.

Do exposto, deduz-se que a quantidade do material extraído por um dado solvente, varia diretamente com o número de tratamentos. O coeficiente de difusão do solvente em última análise está implícito no valor  $b$ .

Quanto ao  $A$ , basta-nos lembrar que equivale a  $1000/S$  e como  $S$  é constante e vale  $1/a$ , logo  $A$  também o será.

O valor  $S$ : — Por definição, sabemos que o valor  $S$ , pode ser achado se tomarmos:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} y = \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{S}{1 + b \frac{S}{x}} = S \text{ ou então:}$$

$$\boxed{\lim_{x \rightarrow \infty} y = S} \quad (V)$$

o que nos mostra que esse valor poderá ser lido gráficamente no lugar onde a reta  $Y = A + bX$  cortar o eixo das ordenadas ou seja, quando  $\frac{1000}{x} = 0 \text{ (} x \rightarrow \infty \text{)}$ .

A equação (III) também nos dá:

$$\boxed{S = \frac{yx}{x + y \cdot b}} \quad (VI)$$

O valor  $S$ , só poderá ser igual ou maior do que zero. O valor negativo seria no caso do solvente não extrair e sim adicionar substâncias à matéria prima, o que é um contrassenso.

Para que  $S = 0$  o material deverá não conter substâncias solúveis no solvente; esse caso foge à aplicação prática e econômica. O caso prático será então quando  $S > 0$  e o limite econômico, quando  $S > t > 0$  sendo  $t$  o mínimo valor que compense financeiramente a extração.

Da equação (IV) poderemos deduzir:

$$b = \frac{Y - A}{X} \quad \text{admitindo que sejam conhecidos dois pontos } (X', Y') \text{ e } (X'', Y'') \text{ teremos:}$$

$$b = \frac{Y' - A}{X'} = \frac{Y'' - A}{X''} \quad \text{ou desenvolvendo e agrupando:}$$

$$(Y' - A)X'' = (Y'' - A)X' \quad \text{então:}$$

$$Y'X'' - AX'' = X'Y'' - AX'$$

$$A(X' - X'') = X'Y'' - Y'X'' \quad \text{finalmente:}$$

$$\boxed{A = \frac{X'Y'' - Y'X''}{X' - X''}} \quad (\text{VII})$$

Esta equação nos dá o valor  $A = \frac{1000}{S}$ .

O valor  $S$  poderá ainda ser calculado de modo mais simples; se adotarmos  $x = 1$  e  $x = 2$ , então teremos seguidamente, partindo de (III):

$$y_1 = \frac{S}{1 + bS} \quad \therefore y_1 + y_1 bS = S \quad \therefore$$

$$\boxed{b = \frac{S - y_1}{y_1 S}} \quad (\text{VIII})$$

$$y_2 = \frac{2S}{2 + bS} \quad \therefore 2y_2 + y_2 bS = 2S \quad \therefore$$

$$\boxed{b = \frac{2S - 2y_2}{y_2 S}} \quad (\text{IX})$$



O valor  $b$  representa o coeficiente angular da equação quando retificada, sendo considerado constante, teremos:

$$\frac{S - y_1}{y_1 S} = \frac{2(S - y_2)}{y_2 S} \therefore \frac{S}{y_1} - 1 = \frac{2S}{y_2} - 2 \text{ ou}$$

$$\boxed{S = \frac{y_1 y_2}{2y_1 - y_2}} \quad (X)$$

A equação acima foi deduzida tomando  $x_1 = 1$  e  $x_2 = 2$ .

Como será definido posteriormente, o valor  $S$  representa o que chamamos *poter de solvência*.

O valor  $b$ : — O valor  $b$  é chamado módulo ou então coeficiente angular da expressão (IV). Esse valor deduzido diretamente de (III), nos dá:

$$b = \frac{x(S - y)}{yS} = \frac{x}{y} \left( 1 - \frac{y}{S} \right)$$

Quando a equação (III) está retificada (IV), torna-se fácil observar que quanto menor fôr a inclinação da reta sobre o eixo das abcissas, tanto maior extrato produzirá o solvente em menor número de tratamentos. Como  $b = \operatorname{tg} \alpha$  sendo  $\alpha$  o ângulo que a equação retificada forma com o eixo dos  $x$  (abcissas) teremos que  $b$  pode variar desde 0 até  $\infty$ , sendo igual a 1, quando o ângulo  $\alpha$  fôr de  $45^\circ$ .

Se supomos que  $b$  tome valores maiores do que 1, o solvente tem pouca eficiência (vêr Eficiência do Solvente) e seu emprêgo será anti-econômico.

A discussão do caso em aprêço, pertence à matemática pura, fugindo ao escopo dêste trabalho por ser despido de aplicação prática.

O valor de interesse prático para  $b$  será  $0 < b < 1$ .

Ainda poderemos calcular outra expressão para  $b$ . Admitamos sejam conhecidos dois pontos  $(x_1, y_1)$  e  $(x_2, y_2)$  então:

$$y_1 = \frac{x_1 S}{x_1 + bS} \quad \text{e} \quad y_2 = \frac{x_2 S}{x_2 + bS}$$

Lembrando que o valor final  $S$ , por definição o *máximo de substâncias extraíveis*, para um mesmo solvente é invariável, teremos:

$$y_1 x_1 + y_1 bS = x_1 S \quad \therefore \quad S = \frac{y_1 x_1}{x_1 - y_1 b}$$

$$S = \frac{y_1 x_1}{x_1 - y_1 b} = \frac{y_2 x_2}{x_2 - y_2 b} \quad \text{desenvolvendo e agrupando:}$$

$$b = \frac{y_2 x_2 x_1 - y_1 x_1 x_2}{y_2 x_2 y_1 - y_2 y_1 x_1} \quad (\text{XI})$$

Conhecendo-se então o valor  $b$ , por qualquer das equações propostas (ou XII e XIII adiante deduzidas), o valor final  $S$  poderá ser facilmente determinado por substituição em (VI): esta é a solução algébrica.

O valor  $b$  deverá portanto ser positivo, maior que zero e menor que 1. O caso em que  $b = 0$  não pode ser considerado uma vez que em tal caso o coeficiente de difusão do solvente deveria ser infinitamente grande, afóra valores extremos para outras propriedades físico-químicas correlatas, como a absorção e sorção, poder dielétrico, etc., que têm suas quotas de influência elevadas, nos processos de extração por solventes.

Mediante certo artifício o valor  $b$  pode também ser calculado, como segue. Das equações (III) e (IV), já deduzidas

poderemos tirar, considerando  $x_1 = 1$  e  $x_2 = n$   $x_1 = n$  o seguinte:

$$y_1 = \frac{S}{1 + bS} \quad \text{e} \quad y_2 = \frac{nS}{n + bS}$$

ou

$$\frac{1}{y_1} = \frac{1}{S} + b \quad \text{e} \quad \frac{1}{y_2} = \frac{1}{S} + \frac{b}{n}$$

donde deduziremos:

$$\boxed{b = \frac{1}{y_1} - \frac{1}{S}} \quad (\text{XII})$$

$$\boxed{b = \frac{n}{y_2} - \frac{n}{S}} \quad (\text{XIII})$$

As equações (XII) e (XIII) igualadas podem fornecer uma outra relação para o valor de  $S$  em função das ordenadas  $y_1$  e  $y_2$ :

$$S = \frac{(n - 1) y_2 y_1}{n y_1 - y_2} \quad (\text{XIV})$$

*Poder e capacidade de solvência:* — Devemos distinguir o poder, da capacidade de solvência. Poder de solvência é a propriedade que tem o solvente de extrair maior ou menor quantidade de substâncias solúveis: é representado em cada oleaginosa pelo valor  $S$ , cujo cálculo já foi discutido. Capacidade de solvência é a propriedade que tem o solvente de apresentar determinado poder de solvência, para um maior ou menor número de oleaginosas diferentes, ou seja: de apresentar certo valor final  $S$ , para um maior ou menor número de oleaginosas.

Se para exemplificar temos:

A	B	C	D	E	
(a%)	(b%)	(c%)	(d%)	(e%)	oleaginosas

diferentes onde A possui a % de extraíveis, B possui b % de extraíveis. Um solvente X tem poder de solvência maior que outro Y para a oleaginosa A se extrai a % de A enquanto o solvente Y apenas extrai (a — z) % deixando o residual z .

Como capacidade de solvência, entendemos a propriedade do solvente X em extrair a % de A, b % (B) e c % (C) ou ainda determinados valores finais  $S_A$ ,  $S_B$  e  $S_C$  para as 3 oleaginosas do exemplo, enquanto que um outro solvente Y apenas consegue produzir os valores  $S_{A1}$  e  $S_{B1}$  para as oleaginosas A e B. Assim o solvente X possui maior poder de solvência e maior capacidade de solvência que o solvente Y .

*Eficiência do solvente:* — Definidos os valores que integram a equação proposta, nos deteremos em seguida, na interpretação de caráter prático.

Sabemos que o solvente é tanto mais eficiente quanto maior quantidade de extrato produzir em menor número de tratamentos: seu poder de solvência será portanto elevado.

Da equação (III) tiramos:

$$b = \frac{x(S - y)}{yS}$$

No caso do solvente eficiente o valor de  $y$  tende rapidamente para o valor  $S$ , logo a reta (IV) pouca inclinação terá sobre o eixo dos  $x$  e  $b$  terá valores próximos de zero. Esta propriedade nos dá uma indicação de caráter prático, importantíssima: *quanto menor fôr o valor  $b$ , melhor e mais eficiente será o solvente.*

Como meio auxiliar de grande valor prático, poderemos deduzir uma equação para diversas eficiências de extração.

Suponhamos que seja desejado achar o número de tratamentos para se obter uma eficiência de  $a\%$ , teremos:

$$y = a \times S \quad \text{onde} \quad S = \text{valor final.}$$

Substituindo em (III), temos:

$$a S = \frac{xS}{x + bS} \quad \text{ou agrupando:}$$

$$a(x + bS) = x \quad \text{ou}$$

$$ax + abS = x \quad \therefore$$

$$a b S = x(1 - a) \quad e$$

$$\boxed{x = \frac{abS}{1 - a}} \quad (\text{XVI})$$

Um exemplo do emprêgo desta equação será dado no tópico sôbre extração de tortas.

*Seletividade do solvente:* — No sentido de estabelecer uma indicação da seletividade do solvente, ao menos aproximativa, poderemos estabelecer o seguinte:

“A avaliação do solvente só com a ajuda do valor  $b$ , torna-se precário se pensarmos que os diversos solventes têm capacidades diferentes de dissolver as substâncias não gordurosas”.

Um solvente poderá apresentar baixo valor para o  $b$ , e elevado para o  $S$ , mas uma parte dêste, ser constituída por açúcares, algumas proteínas, etc... Assim sendo, VAGELER, a título precário, sugeriu a relação  $A/b$ , como valor aproximativo, indicando a seletividade.

A oscilação dos diversos valores de  $b$  numa série de solventes, é relativamente grande como poderemos constatar na prática, e, como pode ser visto na segunda parte do presente trabalho. Temos conseguido para um mesmo material,

valores para  $b$  variando de 0,001 a valores superiores a 0,100 ou seja cêrca de 100 vezes o primeiro. Para o valor de  $S$ , no entanto, sua oscilação raramente alcança 1,5 vezes o valor mais baixo.

A fração  $A/b$  portanto, terá o denominar com limite de variação muito mais amplo que o numerador. Assim, admitindo o numerador constante, o solvente pode ser tido como mais seletivo, quanto maior fôr a relação  $A/b$ . Esta é uma indicação aproximada da seletividade, que tem dado bons resultados práticos.

Todavia, é conveniente estabelecer outro teste de seletividade, como no caso dos óleos vegetais, poderemos escolher o índice de refração do extrato ou o índice de iodo, comparando-os com os valores do óleo purificado ou considerados padrões na literatura.

*Poder percentual de solvência:* — No caso da seleção de solventes utilizando-se o extrator tipo Soxhlet (VD: PARTE II), desde que os valores de  $x$ , sejam relacionados a um fator  $V$ , correspondente ao volume ou pêso da sinfonada, poderemos deduzir da curva de solvência, o valor correspondente ao poder percentual de solvência à temperatura da extração.

Assim, teremos a equação (III), da primeira parte com a seguinte modificação:

$$100 \text{ ml}/V = x$$

$$\text{P.S. \%} = \frac{\frac{100}{V} \cdot S}{\frac{100}{V} + bS} = \frac{\frac{100}{V} S}{\frac{100 + VbS}{V}}$$

ou seja:

$$= \frac{100}{V} S \times \frac{V}{(100 + VbS)} \quad \text{ou então:}$$

$$\boxed{\text{P.S. \%} = \frac{100S}{100 + VbS}} \quad (\text{XVII})$$

O poder percentual de solvência pode ser definido como “a quantidade de material extraído à temperatura de trabalho ou outra temperatura padrão, por 100 ml de solvente”.

No caso de se trabalhar com um aparelho Soxhlet cujo volume útil de sinfonada seja de 12 ml, teremos:

$$\boxed{\text{P.S. \%} = \frac{100 S}{100 + 12 bS}} \quad (\text{XVIII})$$

A fórmula (XVII) é útil no caso em que se deseje conhecer qual o solvente de maior poder inicial de solvência ou seja, aquele que nos 100 ml iniciais extrai maior quantidade.

O poder de solvência percentual é proporcional ao valor final  $S$  e inversamente proporcional ao módulo  $b$  e ao produto  $bS$ , uma vez que  $V$  pode ser considerado constante.

Poderemos ainda deduzir uma equação que represente a relação diferencial da extração.

Temos de (III):

$$y = \frac{xS}{x + bS} \quad \text{ou derivando:}$$

$$\frac{dy}{dx} = \frac{bS^2}{(x + bS)^2}$$

A equação acima nos dá a relação correspondente ao aumento do valor do extrato percentual relativo ao aumento infinitesimal do número de tratamentos.

Sob forma de equação diferencial, teremos:

$$\boxed{\frac{dy}{y^2} - b \frac{dx}{x^2} = 0} \quad (\text{XIX})$$

Esta equação, poderá servir para o cálculo do valor  $b$ , embora para os casos práticos sua aplicação seja mais trabalhosa que as equações (VIII), (IX), (XII) e (XIII).

REFERÊNCIA ALGÉBRICA:

$S$  = valôr final; representa o poder de solvência.

$b$  = coeficiente angular da equação retificada; representa a eficiência do solvente.

$x$  = número de tratamentos.

$y$  = quantidade de extrato, cujo máximo é  $S$ .

$$X = \frac{1000}{x}$$

$$Y = \frac{1000}{y}$$

$$A = \frac{1000}{S}$$

$PS\%$  = poder percentual de solvência.



## P A R T E   I I

### APLICAÇÃO:

As considerações teóricas anteriormente feitas podem ser empregadas extensivamente na prática. Para exemplificação do método proposto, efetuamos estudos sobre a seleção de solventes para duas oleaginosas: Babaçú (*Orbignya Martiana* Barb. Rod.) e Dendê (*Elaeis guineensis* Jacq.)

Antes de relatarmos os resultados obtidos, torna-se necessário esclarecermos os seguintes itens, quanto ao modo de emprêgo da equação (III) da Parte I.

Temos a equação:

$$y = \frac{xS}{x + bS}$$

podendo ser facilmente convertida na seguinte forma:

$$\frac{1000}{y} = \frac{1000}{S} + b \cdot \frac{1000}{x} \quad \text{que é a equação}$$

de uma reta, onde os termos que variam são  $1/y$  e  $1/x$ ; corta o eixo das ordenadas dando o valor  $1000/S$  e portanto, poderemos pelo método gráfico, determinar o valor final  $S$ , ainda que mediante o cálculo matemático o referido valor possa ser determinado com maior rigor.

Daremos em seguida um exemplo do cálculo procedido com amêndoas de ucuúba (*Virola surinamensis* Warb.) extraída com éter sulfúrico.

Os dados apresentados são 4 médias de 4 determinações.

Eis em resumo a marcha das determinações:

“Pesamos 5 gr do material sêco, em cartucho de extrator tipo Soxhlet de 150 ml de capacidade; colocamos 50 ml de solvente (éter sulfúrico no caso) e começamos a extração aquecendo em banho-maria e regulando cuidadosamente a temperatura de modo a obter uma vasão de refluxo constante, sôbre o material.

Após 10 sifonadas recolhemos o extrato, recuperamos à parte o solvente, secamos cuidadosamente em estufa a vácuo até constância de pêso.

Enquanto isso, adaptamos outro balão ao Soxhlet com mais 50 ml de solvente e continuámos a extração durante mais 10 sifonadas após as quais recolhemos o extrato, recuperámos o solvente à parte até pêso constante.

Recolocámos imediatamente outro balão com mais 50 ml de solvente e retornamos a extrair por mais 10 sifonadas, e assim por diante.

Convém observar que um mesmo balão servirá para procedermos ao número de extrações que fôr necessário. Basta que após o número adequado de sifonadas, o extrato seja passado rapidamente, para um Erlenmeyer tarado, e o balão após a lavagem e carga com o solvente em uso, seja readaptado ao extrator”.

No caso das amêndoas de ucuúba, preparadas pela moagem até passagem na peneira de 10 malhas, procedemos à secagem em estufa a 40° C até que a umidade baixasse a  $\pm 5\%$ . Procedemos então à extração usando o método descrito e após secagem dos extratos até pêso constante obtivemos as médias:

<i>Número de sifonadas</i>	<i>Pêso do extrato % (am. sêca)</i>
10	64,36 %
20	$64,36 + 1,30 = 65,66\%$
30	$64,36 + 1,30 + 0,30 = 65,96\%$
50	$64,36 + 1,30 + 0,30 + 0,72 = 66,68\%$

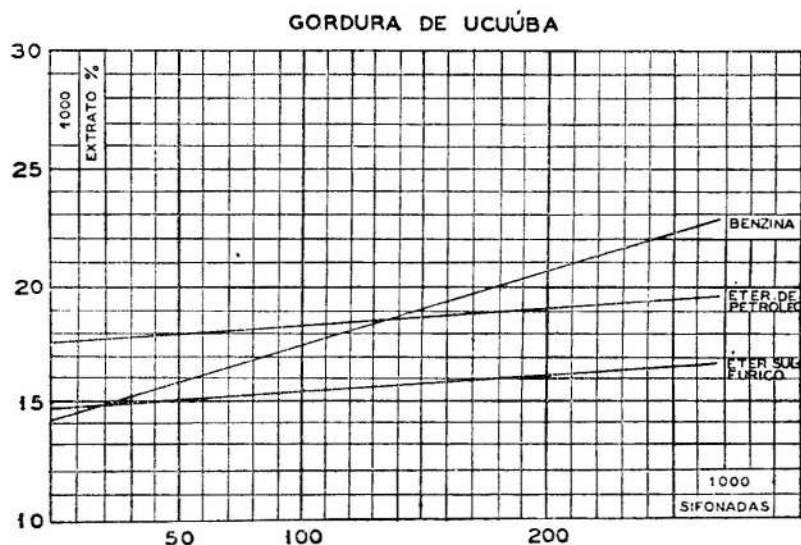
É conveniente observar que estamos supondo o volume útil da sifonada, como sendo constante. No Soxhlet que usá-mos, tal volume foi achado igual a 12 ml enquanto que o volume de embebição do material e do cartucho, foi igual a 18 ml.

Calculando o quadro de dados completos teremos:

N.º sif.	1000	% de extrato	1000
(x)	(x)	(y)	(y)
10	100	64,36	15,53
20	50	65,66	15,22
30	33,3	65,96	15,17
50	20	66,68	14,99

Os valores de  $1000/x$  e  $1000/y$  traçados em um gráfico nos darão a equação retificada da hipérbole. Adicioná-mos as linhas obtidas com a benzina e eter de petróleo para comparação.

GRAFICO 1



No caso acima, o valor de  $S$ , deduzido do gráfico é 67,1 % e o calculado (fórmula VII, Parte I) é 67,34 %. O valor de  $b$  é 0,0063 ou  $6,3 \times 10^{-3}$ .

É fato comum entre os autores, a referência de que as dosagens de “gordura” podem ser feitas com éter sulfúrico ou éter de petróleo e alguns preconizam a utilização de outros solventes. Com os resultados a que chegámos, não é indifferente utilizar o éter sulfúrico ou éter de petróleo: em nenhum único caso, encontrámos o valor final  $S$  igual para ambos, nem tampouco o mesmo valor para  $b$ . É conveniente ser posto em referência *qual o solvente que se utilizou para a dosagem* assim como deve ser citado o método empregado para a determinação do índice de iôdo, nas análises de material graxo.

Exporemos, em seguida, os quadros de resultados conseguidos no estudo das duas oleaginosas já citadas.

Utilizámos solventes de emprêgo nas indústrias como por exemplo:

Éter de petróleo	— p. eb < 60° C
Benzina	— p. eb < 80° C
Bisulfêto (*)	— p. eb 46.31° C
Benzeno	— p. eb 80° C

Eis os solventes de uso corrente nos laboratórios e que foram também empregados: clorofórmio, tetracloreto, álcool butílico, éter etílico e acetona, todos pro-análises.

Por não possuírmos em estoque, deixámos de estudar o comportamento dos derivados clorados do etano e eteno: tetracloetano e tricloroeteno.

---

(\*) Bisulfêto de Carbono ( $CS_2$ ).

Eis os resultados:

TABELA I

Óleo de Babaçú (Orbignya Martiana Barb. Rodr.)

SOLVENTE	b	S	A/b	N <sup>40</sup>
Éter de petróleo ..	0,0440	65,4	347,2	1,4564
Benzina .....	0,0330	64,4	471,7	1,4552
Benzeno .....	0,0380	72,5	190,1	1,4556
Bisulfêto .....	0,0480	71,4	291,5	1,4553
Clorofórmio .....	0,0250	62,8	636,9	1,4558
Tetraclorêto .....	0,0440	70,4	322,6	1,4560
Alcool butílico ...	0,0225	73,0	609,7	1,4548
Éter sulfúrico ....	0,0185	69,4	781,2	1,4564
Acetona .....	0,0090	64,5	1724,1	1,4548

Os quatro primeiros solventes são de corrente emprêgo nas indústrias. Dentre êles podemos salientar:

Solvente mais eficiente: benzina.

Solvente que possui maior poder de solvência: benzeno.

Solvente mais seletivo: benzina.

Quanto aos solventes de uso nos laboratórios temos:

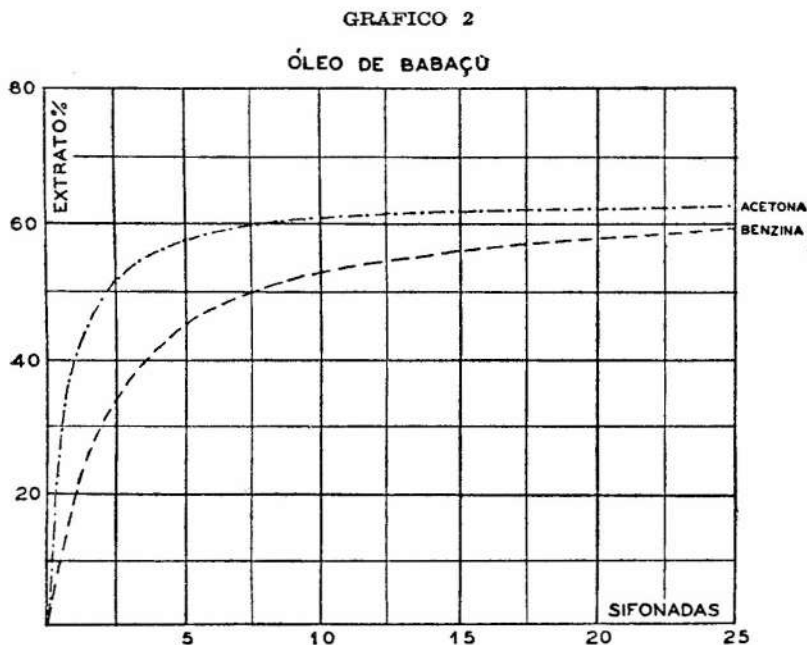
Solvente mais eficiente: acetona.

Solvente que possui maior poder de solvência: álcool butílico.

Solvente mais seletivo: acetona.

Para esta oleaginosa, pois, devem-se executar as dosagens de laboratório com acetona e a extração industrial com benzina, podendo no entanto o contrôlo da fabricação ser feito com qualquer dos dois solventes.

O gráfico 2, mostra-nos o desenvolvimento da extração, usando os melhores solventes da Tabela I.



Cumpre-nos dar rápida explicação sôbre a validez do conceito de *solvente mais seletivo*. Indicamos sob êsse título os solventes com maior relação A/b, segundo nos referimos na Parte I dêste trabalho.

Convém comprovar a indicação seja comparando o índice de iôdo ou outra determinação mais simples, como é o caso da refração a 40° C, executada com o Refratômetro de ABBÉ.

Evidentemente, o óleo extraído com solvente possui o índice citado, diferente do obtido com prensas. Várias causas concorrem para tal. Por exemplo, o solvente extrai outras substâncias solúveis além dos glicéridos, tais como resinas, matérias corantes, etc., em proporções condizentes com o coeficiente de solubilidade de cada uma, modificando, dêsse modo, a refração do extrato.

O óleo de babaçú industrial possui índice de refração igual a 1,4536 a 40° C: é interessante notar que a literatura menciona ser de 1,4500 o citado índice, mas, até o presente em nossas determinações temos obtido em média o primeiro valor.

Tomando como base  $N^{40} = 1,4536$  o extrato mais puro, será o que apresentar o valor mais próximo.

Pela Tabela I vemos que da primeira série, o extrato da benzina foi o que apresentou índice de refração mais próximo do valor tomado como padrão: confirma-se assim a interpretação matemática do caso.

Da segunda série, temos os extratos da acetona e álcool butílico com valores mais próximos, também confirmando a anterior interpretação.

Exporemos, em seguida, de modo mais abreviado, os resultados de idênticos testes com os óleos de palma e palmito.

TABELA II

Óleo de Palma (*Elaeis guineensis* Jacq.)

SOLVENTE	b	S	A/b	$N^{40}$
Éter de petróleo ..	0,0135	70,0 %	1059,2	1,4614
Benzina .....	0,0260	73,6 %	488,5	1,4644
Benzeno .....	0,0340	79,6 %	367,6	1,4631
Bisulfeto .....	—	—	—	—
Clorofórmio .....	0,0100	76,4 %	1310,0	1,4629
Tetraclorêto .....	—	—	—	—
Álcool butílico ...	0,0370	79,2 %	340,5	1,4638
Éter sulfúrico ....	0,0160	65,8 %	950,0	1,4608
Acetona .....	0,0220	76,4 %	595,4	1,4607

Dentre os solventes de possível aplicação industrial, salientamos como:

Mais eficiente: éter de petróleo.

Maior poder de solvência: benzeno.

Mais seletivo: éter de petróleo.

Os resultados acima esclarecem que as frações mais leves do petróleo são as melhores para a extração do óleo de palma por meio de solventes.

No caso de óleo de babaçú, como vimos, há exigência de frações mais pesadas.

Para os outros solventes relacionados temos:

Mais eficiente: clorofórmio.

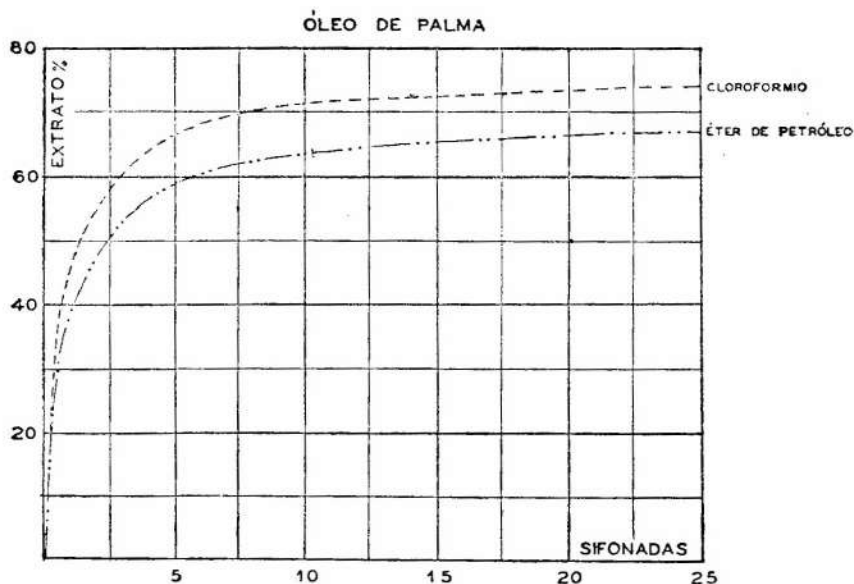
Maior poder de solvência: álcool butílico.

Mais seletivo: clorofórmio.

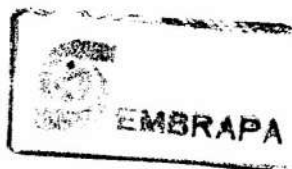
Poderemos, neste caso, usar o éter de petróleo ou clorofórmio como solventes para dosagens nos Laboratórios: se houver necessidade de controle das operações da indústria, deveremos usar o primeiro citado devido ao preço e ponto de ebulição.

Pelo gráfico 3 pode-se seguir o curso da extração com os melhores solventes da Tabela II.

GRAFICO 3







O índice de refração citado pela literatura (\*) para o óleo de palma comercial a 40° C tem o valor 1,4560. Da série de solventes industriais, o índice de refração do extrato do éter de petróleo foi o que mais se aproximou, confirmando a indicação. Dos solventes de laboratório, o extrato de acetona deu índice de refração mais próximo.

Constatámos, então, a primeira discrepância. Todavia, em caso de escolha e em igualdade das outras condições, claro está que o clorofórmio deve merecer a preferência, devido aos valores de *b* e *A/b*.

TABELA III  
Óleo de Palmisto (*Elaeis guineensis* Jacq)

SOLVENTE	b	S	A/b	N <sup>40</sup>
Éter de petróleo ..	0,0260	33,3 %	1154,0	1,4520
Benzina .....	—	—	—	—
Benzeno .....	0,0755	56,6 %	234,4	1,4534
Bisulfêto .....	—	—	—	—
Clorofórmio .....	0,0755	56,6 %	234,4	1,4523
Tetraclorêto .....	0,0658	40,0 %	380,0	1,4515
Alcool butílico ...	—	—	—	—
Éter sulfúrico ....	0,0440	35,5 %	642,0	1,4513
Acetona .....	0,0345	36,1 %	804,5	1,4508

Não efetuámos as determinações com benzina, bisulfêto e álcool butílico por falta temporária destas drogas.

Seguindo o mesmo método anterior teremos dentre os solventes industriais experimentados:

Mais eficiente: éter de petróleo.

Maior poder de solvência: benzeno.

Mais seletivo: éter de petróleo.

(\*) JAMIESON, G. S. — Vegetable Fats and Oils, Am. Chem. Soc. Monograph, series.

Para os solventes de laboratório experimentados, obtivemos:

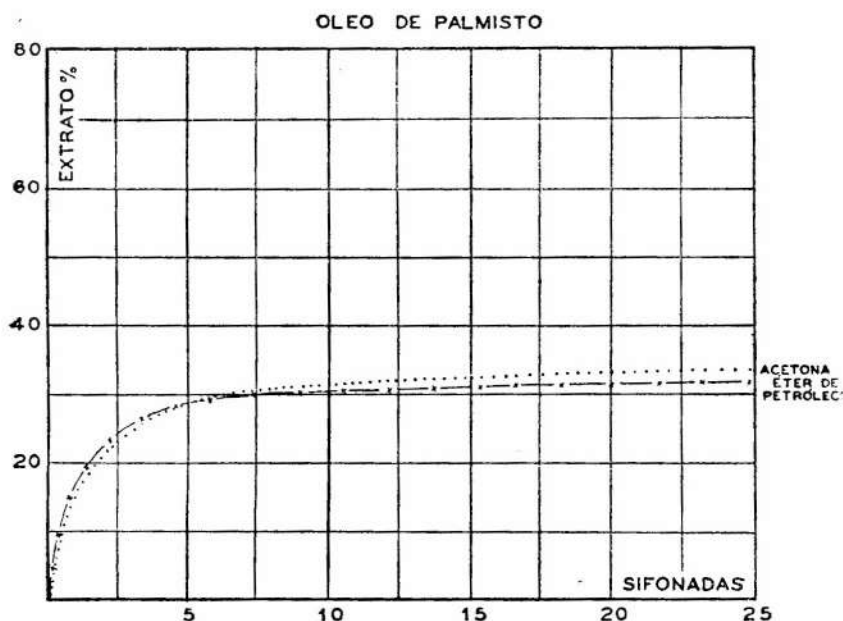
Mais eficiente: acetona.

Maior poder de solvência: clorofórmio.

Mais seletivo: acetona.

O índice de refração do óleo de palmisto é igual a 1,4504 a 40° C. Por comparação, vemos confirmados os resultados já achados. O éter de petróleo e acetona são os solventes indicados para a extração industrial e o controle de laboratório. Evidentemente, poder-se-á também trabalhar só com o éter de petróleo em ambos os casos.

GRÁFICO 4



Salientamos a coincidência de ser o benzeno perfeitamente igual ao clorofórmio dentre os solventes testados: ambos possuem iguais  $b$ ,  $S$ , e  $A/b$  variando apenas no índice de refração do extrato.

No início das determinações de laboratório, testámos também os álcoois metílico e etílico; ambos, no entanto, se apresentaram como péssimos solventes, com baixa eficiência, baixo poder de solvência e péssima seletividade: os extratos oxidavam-se com extrema facilidade. Pensamos, por isso, serem tais substâncias totalmente inaplicáveis para o caso.

*Influência da temperatura:* — Temos exposto até o presente, os resultados obtidos com extratores tipo SOXHLET. A ação do solvente nesses aparelhos processa-se a quente, a temperatura ligeiramente inferior à do seu ponto de ebulição.

Na aplicação do método proposto, é necessário ser considerado este fator, uma vez que nas indústrias a ação do solvente processa-se quasi sempre a frio.

Em laboratório, é possível a confecção de aparelhos SOXHLET onde a ação do solvente seja efetuada a frio. Em experiências feitas, concluimos que em geral o solvente tem sua ação aumentada, quando se trabalha a quente.

Com as amêndoas de babaçú, procedemos à extração com acetona e éter de petróleo em um extrator com modificação para o solvente atuar à temperatura do laboratório.

Obtivemos os seguintes dados:

<i>Solvente</i>	<i>Temperatura</i>	<i>S (valor final)</i>
Acetona	Soxhlet a frio ( $\pm 25^{\circ}$ C)	62,3
Acetona	Soxhlet comum	64,5
Éter de petróleo	Soxhlet a frio ( $\pm 25^{\circ}$ C)	64,5
Éter de petróleo	Soxhlet comum	65,4

Pode-se observar que a temperatura exerce pouca influência para alguns solventes e muita influência para outros.

Deduz-se do exposto que uma seleção cuidadosa de solventes deve ser feita em idêntica temperatura do trabalho industrial.

*Extração de Tortas:* — A indústria de extração de tortas, por meio de solventes, vem se desenvolvendo gradativamente

no sul e nordeste do país. Principalmente tortas de babaçú, amendoim e mamona, vêm sendo esgotadas do óleo residual.

A Tabela I mostra o efeito dos vários solventes sobre as amêndoas de babaçú.

Evidentemente, o solvente escolhido para trabalhar com o material em estado integral, servirá também para o esgotamento da torta. O módulo manter-se-á o mesmo posto que se trata do mesmo solvente e do mesmo material: a variação será do valor  $S$ .

Exemplificando, podemos supor que se vai processar a extração de tortas de babaçú com 15 % de óleo, proveniente de extração em Expeller.

No caso, empregaremos como solvente a benzina, cujo módulo  $b$  é igual a 0,0330. O valor final  $S$  é igual a 15 %, logo, teremos, segundo a equação (III),

$$y = \frac{15x}{x + 0,495}$$

Admitindo que seja deixado um resíduo com 0,5 % de óleo, logo, a eficiência de extração será de 96,7 %.

Segundo a equação (XVI), teremos:

$$\begin{aligned} x &= \frac{0.967 \times 0.033 \times 15}{1 - 0.967} = \\ &= \frac{96,7 \times 0,495}{3,3} = 14,5 \text{ ou sejam 15 sifo-} \end{aligned}$$

nadas no nosso exemplo. Como o volume de sifonadas foi aproximadamente 12 ml, então  $15 \times 12 = 180$  ml/5 gr de material ou 36 litros de solvente, para extração de cada quilo de torta, se atuar 15 vezes com iguais porções.

Evidentemente, os cálculos acima não são rigorosos, mas podem fornecer um meio aproximado de prever a quantidade de solvente necessário para a extração.

Conhecendo-se a capacidade da aparelhagem, em litros/hora, pode-se calcular com suficiente aproximação o tempo de contacto entre o solvente e o material a extrair, bem como a velocidade do processo.

O método proposto, de um modo prático, contorna todos os complicados cálculos **físico-químicos do coeficiente de difusão**, que regula as extrações entre fases iguais ou diferentes.

Convém ainda salientar que, com auxílio dos modernos aparelhos de extração por contra-corrente, o cálculo feito, dá resultados elevados porque o esgotamento nessas aparelhagens é mais eficiente que nos extratores fixos, concorrendo para tal, o gradiente que sempre se produz entre o solvente e o material extraído.

#### CONCLUSÃO:

Novo método de seleção de solventes, é descrito, aproveitando-se a aparelhagem usual dos laboratórios.

O método baseia-se na adoção de uma equação hiperbólica, para representar o fenómeno. Os diversos termos da mesma são discutidos, procurando-se sempre as aplicações de carácter prático.

O autor não entra em discussão teórica dos fenómenos da difusão e outros correlatos que influem nas extrações por solventes e supõe que o método proposto contorne praticamente as exigências de tais determinações físico-químicas.

Alguns exemplos de aplicação do método são apresentados como, por exemplo, a seleção de solventes para extração do óleo de babaçú, palma e palmisto.

Finalmente, algumas considerações são feitas quanto aos cálculos para esgotamento da torta de babaçú.

Não foi considerado a economia da seleção de solventes, que será motivo de um trabalho posterior.

Convém lembrar que a equação (III) (Parte I) pode ser empregada em qualquer processo em que se verifique um valor final S; suas aplicações são importantíssimas e vastas nos fenómenos naturais.

## S U M M A R Y

A new method is proposed for the selection of the most suitable solvents to be used in the processing of oil-bearing seeds.

The method is based on the assumption that a hyperbolic equation can be applied to represent the phenomenon.

On account of its usefulness the equation is discussed in view to establish the range of its practical application and its reliability.

The Diffusion and Correlated phenomena are not discussed, since they are supposed to be represented by the hyperbolic function.

The hyperbolic equation may be applied as representing any natural phenomenon having a final value  $S$ .

A few examples of application are given, as in the case of the selection of solvents for the processing of Babaçú kernels (*Orbignya Martiana* Barb. Rodr.) and Dendê fruits (*Elaeis guineensis* Jacq.), (Palm and Palm kernel oils).

Data on solvent extraction of Babaçú cake are also given.

## A G R A D E C I M E N T O

O autor agradece ao Dr. Paulo Vageler pela sua valiosa sugestão, que deu origem ao presente trabalho, bem como ao Dr. Paulo Plinio Abreu, pelas sugestões apresentadas na confecção do sumário em língua inglesa.

## B I B L I O G R A F I A

- 1 — PAULI, W. und VALKÓ, E. — Elektrochemie der Kolloide. Verlag von Julius Springer, Wien, 1927.
- 2 — FREUNDLICH, H. — Kapillarchemie, Leipzig, 1930.
- 3 — VAGELER, P. — Der Kationen und Wasserhaushalt des Mineralbodens. Verlag von Julius Springer, Berlin, 1932.